

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN****(11)Publication number : 2001-199796****(43)Date of publication of application : 24.07.2001****(51)Int.Cl.****C30B 29/16****(21)Application number : 2000-010119****(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG  
MATER****(22)Date of filing : 14.01.2000****(72)Inventor : SUZUKI HIROSHI  
SODA RYUTARO****(54) METHOD FOR PRODUCING TiO SINGLE CRYSTAL THIN FILM****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a production technology of TiO single crystal thin film whose composition and structure are well controlled, because TiO is a non- stoichiometric compound and has not been obtained as single crystal hitherto.

**SOLUTION:** Ti is subjected to vacuum deposition on a MgO single crystal substrate and then the substrate is heated to produce TiO having a rock salt type crystal structure on MgO substrate and having metallic electric conductivity as a single crystal thin film.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A TiO single crystal film which has a halite type crystal structure, has metallic conductivity, and was formed of an interface reaction of Ti and MgO on a MgO monocrystal substrate.

[Claim 2]A growing method of a TiO single crystal film carrying out internal diffusion of Ti which carried out vacuum deposition of Ti to up to a MgO monocrystal substrate, and was vapor-deposited on a MgO monocrystal substrate through Mg replacement positions of MgO.

[Claim 3]A growing method of a TiO single crystal film heating in a vacuum a back substrate which carried out vacuum deposition of Ti to up to a MgO monocrystal substrate to internal diffusion temperature of Ti.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a TiO single crystal film, the TiO single crystal film especially formed on a MgO monocrystal substrate, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although there are some stable phases in titanium oxide, it has the character where TiO has metallic conductivity in this and which was excellent as materials, such as high intensity and a high-melting point. TiO attracts attention also as a catalyst.

[0003]The method of forming the thin film of titanium oxide by the sputtering process which usually targeted the vacuum deposition method, the titanate acid, or the thing which used titanium oxide as the raw material is known. The method of processing the gas containing an organic titanium compound under the plasma generation by high frequency discharge, and forming titanate acid or a thing thin film on a magnesium oxide board is also publicly known (JP,4-219317,A, JP,6-340422,A).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]TiO is a nonstoichiometric compound and is not obtained as a single crystal until now. Therefore, the production technology of the TiO single crystal film by which a presentation and structure were often controlled is demanded strongly.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention persons find out that a TiO single crystal film can be formed using an interface reaction between Ti vacuum evaporation film and the MgO-substrate surface, and provide a manufacturing method of a single crystal film of TiO on a MgO monocrystal substrate.

[0006]That is, this invention is the TiO single crystal film which has a halite type crystal structure, has metallic conductivity, and was formed by internal diffusion reaction of Ti on a MgO monocrystal substrate.

[0007]TiO shows electric conductivity based on metallic electronic structure which has a Fermi level in a conducting zone. Therefore, if a TiO single crystal film defined well is formed on MgO which is a transparent insulator, a use of a transparent electrode etc. is expected, for example.

[0008]Internal diffusion of Ti vapor-deposited on a MgO monocrystal substrate in an interface reaction between Ti and MgO which were used for creating a single crystal film of TiO by this invention is carried out through Mg replacement positions of MgO. Internal diffusion of this Ti is activated by heat treatment of a substrate.

[0009]In this invention, such an interface reaction mechanism was used, and it had the same halite type crystal structure as MgO, and a grating constant (4.18Å) created a single crystal film of the almost same TiO as it (4.21Å) of MgO.

[0010]This invention is a growing method of a TiO single crystal film heating in a vacuum a back substrate which carried out vacuum deposition of Ti to up to a MgO monocrystal substrate to

internal diffusion temperature of Ti.

[0011]What \*\*\*\*(ed) a single crystal of MgO in the atmosphere is used for a monocrystal substrate of MgO. As for a contamination layer on the MgO surface formed by contacting the atmosphere, since a TiO single crystal film is based on an interface reaction between Ti and the MgO surface which were vapor-deposited, removing beforehand with the defecation technique is desirable. Although the vacuum deposition method of Ti itself can use a publicly known means, when heating a back substrate which carried out vacuum deposition to internal diffusion temperature, a room temperature may be sufficient as temperature of a monocrystal substrate of MgO.

[0012]Although about 800–1000K are preferred as for temperature heated to internal diffusion temperature, when it carries out at temperature of 1000K, the best TiO single crystal film is obtained. Introduction of oxygen to a vacuum under heating at internal diffusion temperature degrades membranous quality of a TiO single crystal film. Therefore, heating at internal diffusion temperature needs to be performed in a vacuum.

[0013]A TiO single crystal film formed by room temperature vacuum evaporation and same good TiO single crystal film are obtained without performing heating at internal diffusion temperature after vacuum evaporation, in vapor-depositing Ti, maintaining substrate temperature to an elevated temperature of 500–800K.

[0014]

[Example]One or less example and the example of a graphic display of this invention explain in detail. The MgO monocrystal substrate \*\*\*\*(ed) and created the single crystal of MgO in the atmosphere. Although it became parallel [ the surface of a substrate ] to (001) at this time, this MgO (001) board was heated for 10 minutes by 1000K in the vacuum, and that surface was defecated.

[0015]After preparing a MgO (001) monocrystal substrate, 10A vacuum deposition carried out Ti in the vacuum of  $2 \times 10^{-9}$  Torr using the vacuum evaporator which equipped the deposition source of Ti using electron impact mass spectrometry, maintaining substrate temperature at a room temperature. After this, the MgO (001) board which vapor-deposited Ti was heated at internal diffusion temperature for 10 minutes by 1000K in the same vacuum evaporator, and the TiO single crystal film was created. The interface reaction which vapor-deposited Ti diffuses inside a substrate through Mg replacement positions of MgO with heating at the internal diffusion temperature after Ti vacuum evaporation was promoted, and the good TiO single crystal film was obtained.

[0016](a) of drawing 1 and (b) are the reflection-high-energy-electron-diffraction figures of the TiO single crystal film in which the reflection-high-energy-electron-diffraction figure from the MgO (001) surface, (c) of drawing 1, and (d) were obtained.

[0017]As for the incidence-electron-beams direction in reflection high energy electron diffraction, [100] and (b) of drawing 1, and (d of (a) of drawing 1 and (c)) are [110]. Although the reciprocal-lattice rod interval in the reflection-high-energy-electron-diffraction figure of drawing 1 shows that the single crystal film of 4.18Å is growing in the grating constant in the surface corresponding to (c) of drawing 1, and (d), this is equivalent to the grating constant of TiO.

[0018](c) of drawing 1 and the energy spectrum of the  $\text{Li}^+$  impact collision ion scattering spectroscopy obtained on the surface corresponding to (d) are shown in drawing 2. The energy spectrum of drawing 2 shows that the surface corresponding to (c) of drawing 1 and (d) is constituted from Ti and O. That is, it is shown by by doing 10A vacuum evaporation of Ti in an ultrahigh vacuum on the MgO (001) surface of a room temperature, and heating the back substrate at internal diffusion temperature for 10 minutes by 1000K in an ultrahigh vacuum in a similar manner from drawing 1 and drawing 2 that the single crystal film of TiO was formed.

[0019]At this time, the orientation relationship between Uechi's TiO single crystal film and the MgO monocrystal substrate of a ground is  $\text{TiO}(001)//\text{MgO}(001)$  and  $\text{TiO}[100]//\text{MgO}[100]$ . As for formation of such a TiO single crystal film, the vacuum evaporation thickness of Ti was checked in the range of 10–100Å.

[0020] Drawing 3 is the result of investigating the intensity of Ti of (c) of drawing 1, and TiO of the  $\text{Li}^+$  impact collision ion scattering spectroscopy observed on the surface corresponding to (d) in [100] and the [110] directions as a function of the degree of incidence angle. In the spectrum of drawing 3, all peaks are explained by the focusing effect in the ion scattering which used the halite type crystal structure, and it is shown that the TiO single crystal film corresponding to (c) of drawing 1 and (d) has a halite type crystal structure.

[0021] (c) of drawing 1 and the spectrum of the metastable helium\* atom deexcitation spectrum observed on the surface corresponding to (d) are shown in drawing 4. In drawing 4, it is shown that the outermost surface of a TiO single crystal film has metallic character from the sharp peak near a Fermi level.

[0022] After preparing a MgO (001) monocrystal substrate like example 2 Example 1, Ti was vapor-deposited keeping substrate temperature at 500K. In this case, the TiO single crystal film formed by room temperature vacuum evaporation and the same good single crystal film were obtained, without performing heating at the internal diffusion temperature after vacuum evaporation.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11)特許出願公開番号  
特開2001-199796  
(P2001-199796A)

(43)公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 3 0 B 29/16

識別記号

F I  
C 3 0 B 29/16

キーワード(参考)  
4 G 0 7 7

審査請求 有 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-10119(P2000-10119)

(22)出願日 平成12年1月14日(2000.1.14)

(71)出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長  
茨城県つくば市並木1丁目1番地

(72)発明者 鈴木 拓

茨城県つくば市並木1-1 科学技術庁無  
機材質研究所内

(72)発明者 左右田 龍太郎

茨城県つくば市並木1-1 科学技術庁無  
機材質研究所内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BB04 ED06 FE19 HA05

(54)【発明の名称】 T i O単結晶薄膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】T i O単結晶薄膜を得る。

【解決手段】 M g O単結晶基板上にT i を真空蒸着し、この後基板を加熱することによりM g O基板上に岩塩型の結晶構造を持ち金属的な導電性を有するT i Oを単結晶薄膜として製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 岩塩型結晶構造を持ち、金属的な導電性を有し、MgO単結晶基板上にTiとMgOの界面反応により形成されたTiO単結晶薄膜。

【請求項2】 MgO単結晶基板上へTiを真空蒸着し、MgO単結晶基板上に蒸着されたTiをMgOのMg置換位置を経て内部拡散させることを特徴とするTiO単結晶薄膜の成長方法。

【請求項3】 MgO単結晶基板上へTiを真空蒸着した後基板を真空中でTiの内部拡散温度に加熱すること  
10 を特徴とするTiO単結晶薄膜の成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、TiO単結晶薄膜、特に、MgO単結晶基板上に形成されるTiO単結晶薄膜とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンには幾つかの安定相があるが、この中でTiOは、金属的な導電性を有し、また高強度、高融点など材料として優れた性質を併せ持っている。  
20 また、TiOは触媒としても注目されている。

【0003】チタン酸化物の薄膜は、通常、チタン酸化物を原料とした真空蒸着法やチタン酸化物をターゲットとしたスパッタリング法によって形成する方法が知られている。また、有機チタン化合物を含むガスを高周波放電によるプラズマ発生下で処理して酸化マグネシウム基板上にチタン酸化物薄膜を形成する方法も公知である  
(特開平4-219317号公報、特開平6-340422号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】TiOは、不定比化合物であり、今まで単結晶として得られていない。そのため、組成や構造がよく制御されたTiO単結晶薄膜の製造技術が強く要請されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、Ti蒸着膜とMgO基板表面の間での界面反応を利用してTiO単結晶薄膜を形成できることを見出し、MgO単結晶基板上におけるTiOの単結晶薄膜の製造方法を提供するものである。

【0006】すなわち、本発明は、岩塩型結晶構造を持ち、金属的な導電性を有し、MgO単結晶基板上にTiの内部拡散反応により形成されたTiO単結晶薄膜である。

【0007】TiOは、フェルミ準位が伝導帯中にある金属的な電子構造に基づく電気導性を示す。したがって、透明な絶縁体であるMgO上によく定義されたTiO単結晶薄膜が形成されれば、例えば、透明電極などの用途が期待される。

【0008】本発明でTiOの単結晶薄膜を作成するの  
50

に利用したTiとMgOの間の界面反応において、MgO単結晶基板上に蒸着されたTiはMgOのMg置換位置を経て内部拡散する。また、このTiの内部拡散は基板の熱処理により活性化される。

【0009】本発明では、このような界面反応機構を利用しMgOと同じ岩塩型の結晶構造を持ち、また格子定数(4.18Å)がMgOのそれ(4.21Å)と殆ど同じであるTiOの単結晶薄膜を作成した。

【0010】また、本発明は、MgO単結晶基板上へTiを真空蒸着した後基板を真空中でTiの内部拡散温度に加熱することを特徴とするTiO単結晶薄膜の成長方法である。

【0011】MgOの単結晶基板は、大気中でMgOの単結晶を壁開したものなどを使用する。TiO単結晶薄膜は、蒸着されたTiとMgO表面との間の界面反応に基づくものであるから、大気に接触することにより形成されたMgO表面上の汚染層は清浄化手法により予め除去することが望ましい。Tiの真空蒸着方法自体は、公知の手段を使用することができるが、真空蒸着した後基板を内部拡散温度に加熱する場合はMgOの単結晶基板の温度は、室温でもよい。

【0012】内部拡散温度に加熱する温度は、800～1000K程度が好ましいが、1000Kの温度で行った時に最も良質なTiO単結晶薄膜が得られる。また、内部拡散温度での加熱中の真空への酸素の導入はTiO単結晶薄膜の膜質を劣化させる。したがって、内部拡散温度での加熱は真空中で行われる必要がある。

【0013】基板温度を500～800Kの高温に維持しながらTiの蒸着を行う場合には、蒸着後の内部拡散温度での加熱を行うことなく、室温蒸着で形成されたTiO単結晶薄膜と同様な良好なTiO単結晶薄膜が得られる。  
30

【0014】

## 【実施例】実施例1

以下、本発明を図示の実施例により詳細に説明する。MgO単結晶基板は、大気中でMgOの単結晶を壁開し作成した。このとき、基板の表面は(001)に平行となるが、このMgO(001)基板を真空中で1000Kで10分間加熱しその表面を清浄化した。

40 【0015】MgO(001)単結晶基板を準備した後、電子衝撃法を用いたTiの蒸着源を装備した真空蒸着装置を用いて、基板温度を室温に保ちながらTiを $2 \times 10^{-9}$  Torrの真空中で10A真空蒸着した。さらに、この後、Tiを蒸着したMgO(001)基板を同じ真空蒸着装置中で1000Kで10分間内部拡散温度で加熱し、TiO単結晶薄膜を作成した。Ti蒸着後の内部拡散温度での加熱により、蒸着されたTiがMgOのMg置換位置を経て基板内部へ拡散する界面反応が促進され、良質なTiO単結晶薄膜が得られた。

【0016】図1の(a)および(b)は、MgO(0

01) 表面からの反射高速電子回折図形、また、図1の(c)および(d)は、得られたTiO単結晶薄膜の反射高速電子回折図形である。

【0017】反射高速電子回折における入射電子線方位は、図1の(a)と(c)は $[100]$ 、また、図1の(b)と(d)は、 $[110]$ である。図1の反射高速電子回折図形における逆格子ロッド間隔より、図1の(c)と(d)に対応する表面では、格子定数が4.18Åの単結晶薄膜が成長していることが分かるが、これはTiOの格子定数に相当する。

【0018】図2には、図1の(c)と(d)に対応する表面で得られた $Li^+$ 直衝突イオン散乱分光法のエネルギースペクトルが示されている。図2のエネルギースペクトルより図1の(c)と(d)に対応する表面がTiとOより構成されていることが分かる。つまり、図1と図2より、Tiを室温のMgO(001)表面上に超高真空中で10Å蒸着し、その後基板を同様に超高真空中で1000Kで10分間内部拡散温度で加熱することによりTiOの単結晶薄膜が形成されたことが示される。

【0019】このとき、上地のTiO単結晶薄膜と下地のMgO単結晶基板との間の方位関係は、 $TiO(001) \parallel MgO(001)$ 、 $TiO[100] \parallel MgO[100]$ である。このようなTiO単結晶薄膜の形成はTiの蒸着膜厚が10~100Åの範囲で確認された。

【0020】図3は、図1の(c)と(d)に対応する表面で観察された $Li^+$ 直衝突イオン散乱分光法のTiOのTiの強度を入射角度の関数として $[100]$ 及び $[110]$ 方位で調べた結果である。図3のスペクトル

\* 散乱におけるフォーカシング効果で説明され、図1の(c)と(d)に対応するTiO単結晶薄膜が岩塩型の結晶構造を持っていることが示される。

【0021】図4に、図1の(c)と(d)に対応する表面で観察された準安定He\*原子脱励起分光法のスペクトルを示す。図4において、フェルミ準位付近の鋭いピークよりTiO単結晶薄膜の最外表面が金属的な性質を持つことが示される。

【0022】実施例2

10 実施例1と同様にMgO(001)単結晶基板を準備した後、基板温度を500Kに保ちながらTiの蒸着を行った。この場合は、蒸着後の内部拡散温度での加熱を行うことなく、室温蒸着で形成されたTiO単結晶薄膜と同様な良質な単結晶薄膜が得られた。

【図面の簡単な説明】

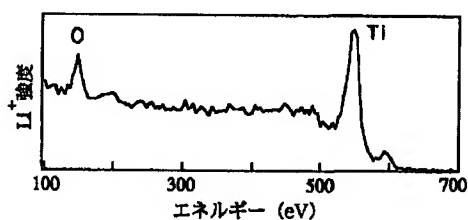
【図1】図1は、反射高速電子回折図形を示す図面代用写真であり、(a)と(b)は、MgO(001)単結晶基板表面より、また、(c)と(d)は、MgO(001)単結晶基板表面に形成されたTiO単結晶薄膜表面より得られたものである。

20 【図2】図2は、MgO(001)単結晶基板表面に形成されたTiO単結晶薄膜で観察された $Li^+$ 直衝突イオン散乱分光法のエネルギースペクトルを示すグラフである。

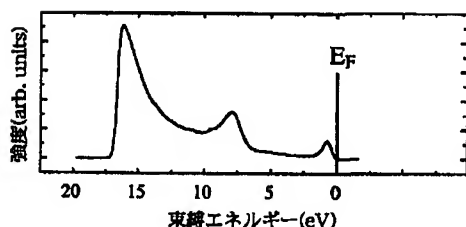
【図3】図3は、MgO(001)単結晶基板表面に形成されたTiO単結晶薄膜において観察された $Li^+$ 直衝突イオン散乱分光法の $[100]$ 及び $[110]$ 方位で調べた入射角度分解測定結果を示すグラフである。

【図4】図4は、MgO(001)単結晶基板表面に形成されたTiO単結晶薄膜において観察された準安定He\*原子脱励起分光法スペクトルを示すグラフである。

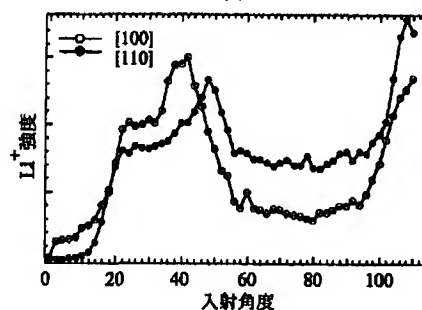
【図2】



【図4】

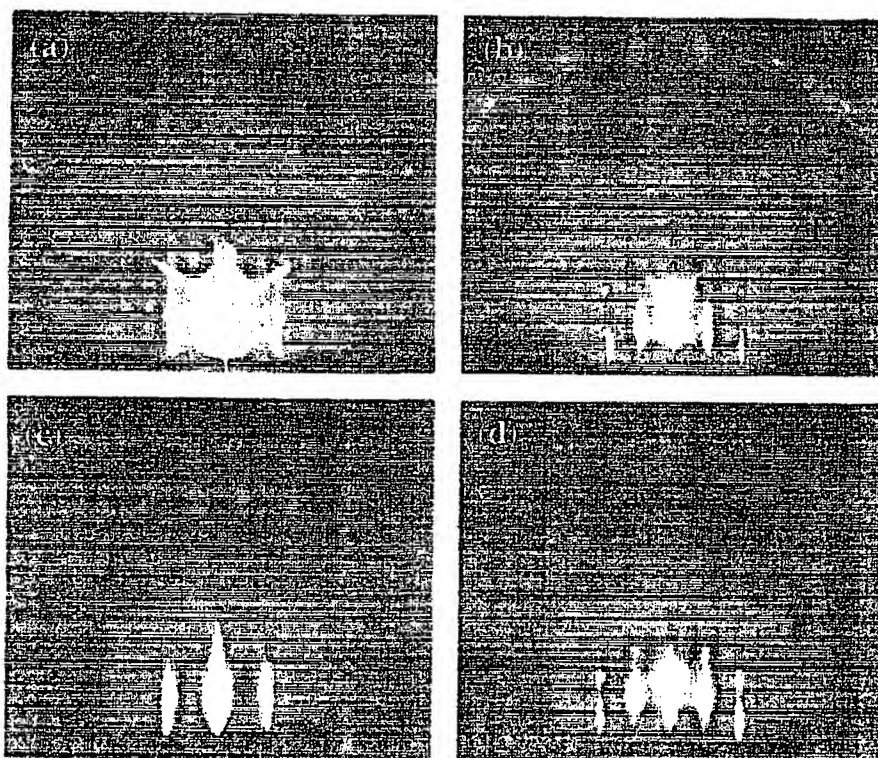


【図3】





【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年7月26日(2000.7.26)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】TiO単結晶薄膜の製造方法

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 MgO単結晶基板上へTiを真空蒸着した後基板を真空中でTiの内部拡散温度である800～1000Kに加熱することによって、MgO単結晶基板上に蒸着されたTiをMgOのMg置換位置を経て内部拡散させてTiO単結晶薄膜を成長させることを特徴とするTiO単結晶薄膜の製造方法。

【請求項2】 MgO単結晶基板を500～800Kの温度に維持しながらTiを真空蒸着することによって、MgO単結晶基板上に蒸着されたTiをMgOのMg置換位置を経て内部拡散させてTiO単結晶薄膜を成長させることを特徴とするTiO単結晶薄膜の製造方法。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】すなわち、本発明は、岩塩型結晶構造を持ち、金属的な導電性を有し、MgO単結晶基板上にTiの内部拡散反応により形成されたTiO単結晶薄膜の製造方法である。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明は、MgO単結晶基板上へTiを真

空蒸着した後基板を真空中でTiの内部拡散温度である800～1000Kに加熱することによって、MgO単結晶基板上に蒸着されたTiをMgOのMg置換位置を経て内部拡散させてTiO単結晶薄膜を成長させることを特徴とするTiO単結晶薄膜の製造方法である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】また、本発明は、MgO単結晶基板を500～800Kの温度に維持しながらTiを真空蒸着することによって、MgO単結晶基板上に蒸着されたTiをMgOのMg置換位置を経て内部拡散させてTiO単結晶薄膜を成長させることを特徴とするTiO単結晶薄膜の製造方法である。基板温度を500～800Kの高温に維持しながらTiの蒸着を行う場合には、蒸着後の内部拡散温度での加熱を行うことなく、室温蒸着で形成されたTiO単結晶薄膜と同様な良好なTiO単結晶薄膜が得られる。